

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平9-132623	Japan Unexamined Patent Publication Hei 9- 132623
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成9年(1997)5月20日	1997 (1997) May 20*

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成9年(1997)5月20日	1997 (1997) May 20*

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
ノボラック型樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物	NOVOLAK RESIN , EPOXY RESIN , EPOXY RESIN COMPOSITION AND ITS CURED PRODUCT
(51)【国際特許分類第6版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
C08G 8/08 NBL	C08G 8/08 NBL
59/06 NHJ	59/06 NHJ
59/08 NHK	59/08 NHK
59/62 NJR	59/62 NJR
61/02 NLF	61/02 NLF
【FI】	[FI]
C08G 8/08 NBL	C08G 8/08 NBL
59/06 NHJ	59/06 NHJ
59/08 NHK	59/08 NHK
59/62 NJR	59/62 NJR
61/02 NLF	61/02 NLF
【請求項の数】	[Number of Claims]
8	8
【出願形態】	[Form of Application]
FD	FD
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
8	8

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平7-314894

Japan Patent Application Hei 7- 314894

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成7年(1995)11月9日

1995 (1995) November 9*

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000004086

000004086

【氏名又は名称】

[Name]

日本化薬株式会社

NIPPON KAYAKU CO. LTD. (DB 69-054-7468)

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

Tokyo Chiyoda-ku Fujimi 1-11-2

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

赤塚 泰昌

Akatsuka Yasumasa

【住所又は居所】

[Address]

埼玉県浦和市井沼方263

Saitama Prefecture Urawa City Inumakata 263

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

窪木 健一

Kuboki Kenichi

【住所又は居所】

[Address]

千葉県松戸市栄町6-436

Chiba Prefecture Matsudo City Sakae-cho 6- 436

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

嶋村 芳郎

** Yoshiro

【住所又は居所】

[Address]

東京都北区志茂4-31-1

Tokyo Kita-ku Shimo 4- 31 - 1

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

耐水性及び機械強度に優れた硬化物、及びそれを与えるエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】

特定の構造及び置換基を有するビフェニル類をフェノール類と縮合することにより得られるノボラック型樹脂、及び該ノボラック型樹脂をグリシル化することにより得られるエポキシ樹脂、及び該ノボラック型樹脂及び該エポキシ樹脂を含む樹脂組成物、及びその硬化物。

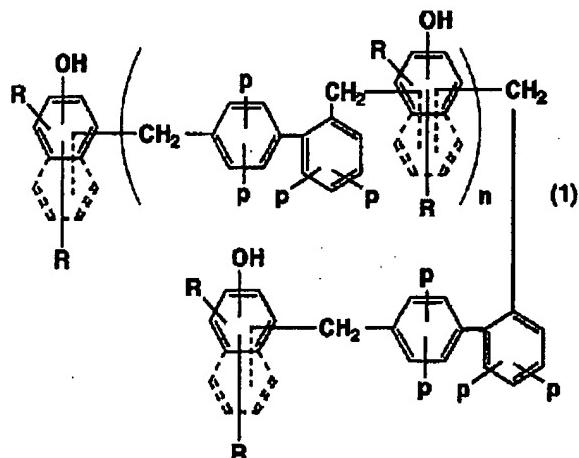
Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)

【化 1】



(式中、nは平均値を示し0~10の値を取る。P、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、アリール基のいずれかを表し、個々のP、Rは互いに同一であっても異なっていてもよい。)で表されるノボラック型樹脂。

【請求項 2】

式(2)

【化 2】

Offer cured product , and give that epoxy resin curing agent , epoxy resin and epoxy resin composition which are superior in water resistance and mechanical strength .

[Means to Solve the Problems]

resin composition , and its cured product . which include epoxy resin , and said novolak resin and the said epoxy resin which are acquired by glycidylized doing novolak resin , and said novolak resin which are acquired by phenols condensing specific structure and the biphenyl which possess substituent

[Claim(s)]

[Claim 1]

Formula (1)

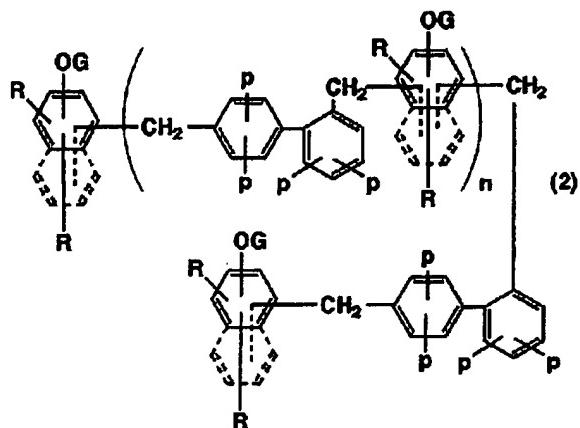
[Chemical Formula 1]

novolak resin . which is displayed with (In Formula, n shows mean and takes value 0 - 10. P, R displays any of alkyl group , aryl group of hydrogen atom , halogen atom , carbon number 1~8, individual P, R may be being mutually same, differing.)

[Claim 2]

Formula (2)

[Chemical Formula 2]



(式中、n、P、R は式(1)におけるのと同じ意味を表す。G はグリシジル基を表す。)で表されるエポキシ樹脂。

【請求項 3】

- (a)エポキシ樹脂
- (b)請求項 1 記載のノボラック型樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

- (a)請求項 2 記載のエポキシ樹脂
- (b)硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

- (a)請求項 2 記載のエポキシ樹脂
- (b)請求項 1 記載のノボラック型樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

硬化促進剤を含有する請求項 3、4 または 5 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

無機充填材を含有する請求項 3、4、5 または 6 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 3、4、5、6 または 7 記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

epoxy resin . which is displayed with (In Formula, n, P, R in Formula (1), that same meaning is displayed. G displays glycidyl group .)

[Claim 3]

- (a) epoxy resin
- novolak resin which is stated in (b) Claim 1

Containing, epoxy resin composition . which becomes

[Claim 4]

- epoxy resin which is stated in (a) Claim 2
- (b) curing agent

Containing, epoxy resin composition . which becomes

[Claim 5]

- epoxy resin which is stated in (a) Claim 2
- novolak resin which is stated in (b) Claim 1

Containing, epoxy resin composition . which becomes

[Claim 6]

- epoxy resin composition . which is stated in Claim 3 , 4 or 5 which contains curing promoter

[Claim 7]

- epoxy resin composition . which is stated in Claim 3 , 4, 5 or 6 which contains inorganic filler

[Claim 8]

- Claim 3 , 4, 5, 6 or hardening epoxy resin composition which is stated in 7, cured product . which becomes

[Description of the Invention]

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は耐水性、機械的強度に優れる硬化物を与えるノボラック型樹脂、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂組成物物に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などの優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。

従来、工業的に最も使用されているエポキシ樹脂としてビスフェノール A にエピクロロヒドリンを反応させて得られる液状および固体のビスフェノール A 型エポキシ樹脂がある。

その他液状のビスフェノール A 型エポキシ樹脂にテトラブロムビスフェノール A を反応させて得られる難燃性固体エポキシ樹脂などが汎用エポキシ樹脂として工業的に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記したような汎用エポキシ樹脂は分子量が大きくなるにつれて、それを硬化して得られる硬化物の韌性は増加するものの耐熱性が低下するという欠点がある。

また、耐熱性の低下を補うためにクレゾールノボラックエポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂を混合した場合に得られる硬化物は耐熱性は高くなるものの、韌性は低下し吸水率は高くなるという欠点がある。

一方、最近の電子産業などの目ざましい発達に伴い、これらに使用される電気絶縁材料などに要求される耐水性及び機械強度(韌性)は益々厳しくなっており、これらの特性に優れたエポキシ樹脂の出現が待ち望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはこうした実状に鑑み、耐水性及び機械強度に優れる硬化物を与えるエポキシ樹脂を求めて鋭意研究した結果、特定の分子構造を有するノボラック型樹脂及びエポキシ樹脂が、その硬化物において優れた耐水性及び機

[Technological Field of Invention]

this invention regards novolak resin , epoxy resin and epoxy resin composition ones which give cured product which is superior in water resistance , mechanical strength .

[0002]

[Prior Art]

epoxy resin becomes cured product which mechanical property , water resistance , chemical resistance , heat resistance , electrical property or other is superior generally, byhardening with various curing agent , is utilized in adhesive , paint , laminated board , molding material , casting material charge or other broad field .

There is a bisphenol A type epoxy resin of liquid and solid which until recently,reacting, are acquired epichlorohydrin in bisphenol A as epoxy resin which ismost used for industrially .

In addition reacting, flame resistance solid epoxy resin etc which is acquired it is used the tetrabromobisphenol A for industrially in bisphenol A type epoxy resin of liquid as general purpose epoxy resin .

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, before, as for kind of general purpose epoxy resin which was inscribed as molecular weight becomes large, hardening that, as for toughness of cured product which isacquired there is a deficiency that heat resistance of those which increaseddecreases.

In addition, when cresol novolak epoxy resin or other polyfunctional epoxy resin is mixed in order to supply decreaseof heat resistance as for cured product which is acquired as for heat resistance highly, toughness decreases and as for moisture absorption is a deficiency thatbecomes high.

On one hand, water resistance and mechanical strength (toughness) which are required to the electrically insulating material etc which is used for these attendant upon recent electronics industry or other remarkable advancement, have become more and more harsh, appearance of epoxy resin which is superior in these characteristic is anticipated.

[0004]

[Means to Solve the Problems]

You considered these inventors to such actual condition, seeking epoxy resin which gives cured product which is superior in water resistance and mechanical strength result of diligent research, novolak resin and epoxy resin which possesses specific molecular structure ,discovering fact that it

械強度を付与するものであることを見い出して本発明を完成させるに到った。

is something which grants water resistance and mechanical strength which are superior in cured product , completing this invention youreached point of.

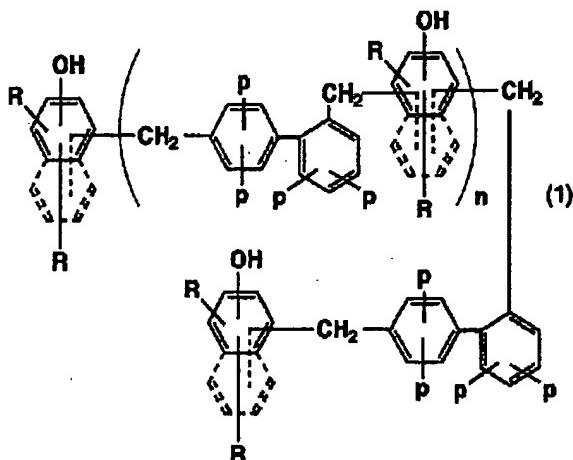
【0005】

すなわち本発明は

(1)式(1)

【0006】

【化 3】



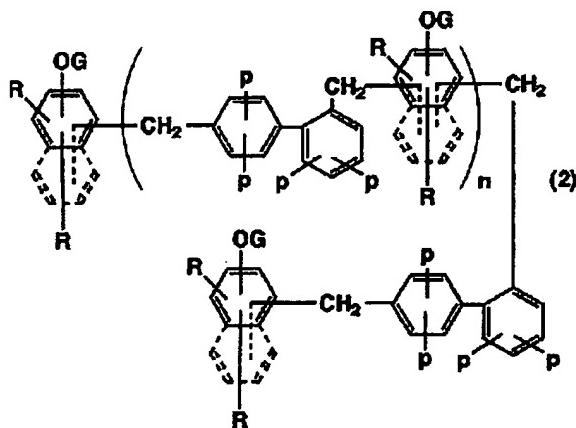
【0007】

(式中、n は平均値を示し 0~10 の値を取る。P、R は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~8 のアルキル基、アリール基のいずれかを表し、個々の P、R は互いに同一であっても異なっていてもよい。)で表されるノボラック型樹脂。

(2)式(2)

【0008】

【化 4】



[0005]

Namely as for this invention

Formula (1) (1)

[0006]

[Chemical Formula 3]

[0007]

novolak resin , which is displayed with (In Formula, n shows mean and takes value 0 - 10. P, R displays any of alkyl group , aryl group of hydrogen atom , halogen atom , carbon number 1~8, individual P, R may be being mutually same, differing.)

Formula (2) (2)

[0008]

[Chemical Formula 4]

【0009】

(式中、n、P、R は式(1)におけるのと同じ意味を表す。G はグリシジル基を表す。)で表されるエポキシ樹脂、

(3)(a)エポキシ樹脂

(b)上記(1)記載のノボラック型樹脂
を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(4)(a)上記(2)記載のエポキシ樹脂

(b)硬化剤

を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(5)(a)上記(2)記載のエポキシ樹脂

(b)上記(1)記載のノボラック型樹脂
を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(6)硬化促進剤を含有する上記(3)、(4)、または
(5)記載のエポキシ樹脂組成物、

(7)無機充填材を含有する上記(3)、(4)、(5)または
(6)記載のエポキシ樹脂組成物、

(8)上記(3)、(4)、(5)、(6)または(7)記載のエポキ
シ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する
ものである。

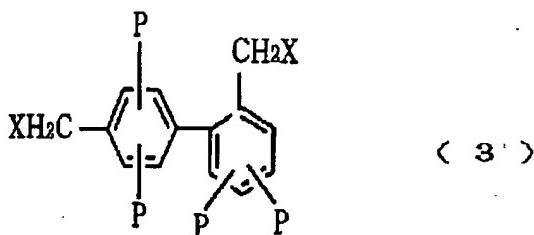
【0010】

【発明の実施の形態】

式(1)で表される化合物は例えば式(3)

【0011】

【化 5】



【0012】

(式中、X はハロゲン原子、水酸基、低級アルコ
キシ基を表す。P は式(1)におけるのと同じ意味
を表す。)

【0013】

で表される化合物とフェノール類とを酸触媒の
存在下で縮合反応させることにより得ることがで

【0009】

epoxy resin , which is displayed with (In Formula, n, P, R in
Formula (1), that same meaning is displayed. G displays
glycidyl group .)

(3) (a) epoxy resin

novolak resin which is stated in (b) above-mentioned (1)

Containing, epoxy resin composition , which becomes
epoxy resin which is stated in (4) (a) above-mentioned (2)

(b) curing agent

Containing, epoxy resin composition , which becomes
epoxy resin which is stated in (5) (a) above-mentioned (2)

novolak resin which is stated in (b) above-mentioned (1)

Containing, epoxy resin composition , which becomes

Description above which contains (6) curing promoter (3),
(4), or epoxy resin composition , which is stated in (5)

Description above which contains (7) inorganic filler (3), (4),
epoxy resin composition , which is stated in (5) or (6)

(8) description above (3), (4), (5), (6) or hardening epoxy
resin composition which is stated in (7), it is something which
offers cured product which becomes.

【0010】

【Embodiment of the Invention】

As for compound which is displayed with Formula (1) for
example Formula (3)

【0011】

【Chemical Formula 5】

【0012】

(In Formula, X displays halogen atom , hydroxy group , lower
alkoxy group . P in Formula (1), that same meaning is
displayed.)

【0013】

It can acquire so compound and phenols which are displayed
by the condensation reaction doing under existing of acid

きる。

[0014]

式(2)で表される化合物は例えば、式(1)で表される化合物とエピハロヒドリンとの反応をアルカリ金属水酸化物の存在下で行うことにより得ることができる。

[0015]

式(3)においてハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子が、又、低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基などがそれぞれ好ましい基として挙げられる。

[0016]

ここで式(1)の化合物を得るために用いられるフェノール類の具体例としては、フェノール類を例示するとフェノール、クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソブチルフェノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール、メチルブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール等の各種 o-、m-、p-異性体、またはシクロペンチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、シクロヘキシルクレゾール等のシクロアルキルフェノール、またはフェニルフェノール等の置換フェノール、またはモノブロモフェノール、ジブロモフェノール等のハロゲン化フェノール、または α ナフトール、 β ナフトール等のナフトール類が挙げられる。

これらのフェノール類は1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0017]

上記縮合反応を行う場合、フェノール類の使用量は式(3)で表される化合物1モルに対して通常0.3~20モル、好ましくは0.4~15モルである。

[0018]

上記縮合反応においては酸触媒を用いる。

酸触媒としては種々のものが使用できるが塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸等の無機あるいは有機酸、三弗化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのルイス酸が好ましく、特にp-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸が好ましい。

これら酸触媒の使用量は特に限定されるものではないが、式(3)で表される化合物の0.1~30重量%用いるのが好ましい。

catalyst.

[0014]

It can acquire compound which is displayed with Formula (2) byreacting with compound and epihalohydrin which are displayed with the for example Formula (1) under existing of alkali metal hydroxide .

[0015]

It is listed as halogen atom in Formula (3) as basis where methoxy group , ethoxy group etc is desirable respectively chlorine atom , bromine atom , as also, lower alkoxy group .

[0016]

When phenols is illustrated as embodiment of phenols which it canuse in order to obtain compound of Formula (1) here, you can list phenol , cresol , ethyl phenol , n- propyl phenol , isobutyl phenol , t-butyl phenol , octylphenol , nonylphenol , xylenol , methyl butylphenol , di-t-butyl phenol or other various o-, m-, p- isomer , or cyclopentyl phenol , cyclohexyl phenol , cyclohexyl cresol or other cycloalkyl phenol , or phenyl phenol or other substituted phenol , or mono bromophenol , dibromo phenol or other halogenated phenol , or;al naphthol , ;be naphthol or other naphthol .

Making use of only 1 kind it is good, it is possible to use these phenols combining 2 kinds or more .

[0017]

When above-mentioned condensation reaction is done, amount used of phenols isusually 0.3 - 20 mole , preferably 0.4~15mole vis-a-vis compound 1mole which is displayed with the Formula (3).

[0018]

acid catalyst is used regarding above-mentioned condensation reaction .

You can use various ones as acid catalyst , but hydrochloric acid , sulfuric acid , p-toluenesulfonic acid , oxalic acid or other inorganic or organic acid , boron trifluoride , anhydrous aluminum chloride , zinc chloride or other Lewis acid is desirable, theespecially p-toluenesulfonic acid , sulfuric acid , hydrochloric acid is desirable.

amount used of these acid catalyst is not something which especially is limited. 0.1 - 30 weight % of compound which is displayed with Formula (3) it isdesirable to use.

【0019】

上記縮合反応は無溶剤下で、あるいは有機溶剤の存在下で行うことができる。

用いる有機溶剤の具体例としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、などが挙げられる。

有機溶剤の使用量は仕込んだ原料の総重量に対して 50~300 重量%が好ましく、特に 100~250 重量%が好ましい。

反応温度は 40~180 deg C の範囲が好ましく、反応時間は 1~10 時間が好ましい。

これらの溶剤類は単独で、あるいは数種類を混合して用いることが出来る。

また、反応中に生成する水或はアルコール類などを系外に分留管などを用いて留去することは、反応を速やかに行う上で好ましい。

【0020】

反応終了後、洗浄液の pH 値が 3~7、好ましくは 5~7 になるまで水洗処理を行う。

水洗処理を行う場合は必要により水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、リン酸二水素ナトリウムさらにはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、アニリン、フェニレンジアミンなどの有機アミンなど様々な塩基性物質等を中和剤として用いてもよい。

また水洗処理は常法にしたがって行えばよい。

例えば反応混合物中に上記中和剤を溶解した水を加え分液抽出操作をくり返す。

【0021】

中和処理を行った後、減圧加熱下で溶剤及び未反応物を留去し生成物の濃縮を行い、式(1)で表される本発明のノボラック型樹脂を得ることが出来る。

【0022】

式(1)で表される化合物から本発明のエポキシ樹脂を得る方法としては公知の方法が採用できる。

例えば前記で得られた式(1)で表される化合物と過剰のエピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン等のエピハロヒドリンの溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化

【0019】

Above-mentioned condensation reaction under solventless, or can do under existing of organic solvent.

You can list methyl cellosolve, ethyl cellosolve, toluene, xylene, methyl isobutyl ketone, etc as embodiment of organic solvent which it can use.

As for amount used of organic solvent 50 - 300 weight % are desirable vis-a-vis total weight of starting material which was inserted, especially 100 - 250 weight % are desirable.

reaction temperature range of 40 - 180 deg C is desirable, reaction time 1 - 10 hours is desirable.

These solvent with alone, or mixing several types, it is possible to use.

In addition, while reacting water or alcohol etc which is formed to removemaking use of fractional distillation tube etc, it is desirable in outside the system when reacting rapidly.

【0020】

Until after reaction termination, pH value of wash liquid 3 - 7, becomes the preferably 5~7, water washing is done.

When water washing is done, in accordance with necessary sodium hydroxide, potassium hydroxide or other alkali metal hydroxide, calcium hydroxide, magnesium hydroxide or other alkaline earth metal hydroxide, ammonia, sodium dihydrogen phosphate furthermore it is possible to use various basic substance etc such as diethylenetriamine, triethylene tetramine, aniline, phenylenediamine or other organic amine as the neutralizing agent.

In addition water washing following to conventional method, it should have done.

separating extraction operation is repeated including water which melts the above-mentioned neutralizing agent in for example reaction mixture.

【0021】

After doing neutralizing treatment, solvent and unreacted matter are removed under the vacuum heating and it concentrates product, it acquires novolak resin of the this invention which is displayed with Formula (1).

【0022】

You can adopt known method as method which obtains epoxy resin of the this invention from compound which is displayed with Formula (1).

While adding sodium hydroxide, potassium hydroxide or other alkali metal hydroxide to dissolved mixture of epichlorohydrin, epibromohydrin or other epihalohydrin of compound and the excess which are displayed with Formula

物を添加し、または添加しながら 20~120 deg C の温度で 1~10 時間反応させることにより本発明のエポキシ樹脂を得ることが出来る。

【0023】

本発明のエポキシ樹脂を得る反応において、アルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、または常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液し水は除去しエピハロヒドリンは反応系内に連続的に戻す方法でもよい。

【0024】

また、式(1)で表される化合物とエピハロヒドリンの溶解混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩を触媒として添加し 50~150 deg C で 1~5 時間反応させて得られる式(1)で表される化合物のハロヒドリンエーテル化物にアルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、20~120 deg C の温度で 1~10 時間反応させ脱ハロゲン化水素(閉環)させる方法でもよい。

この場合使用される 4 級アンモニウム塩の量は、式(1)で表される化合物中の水酸基 1 個に対して、通常 1~10g であり、好ましくは 2~8g である。

【0025】

通常これらの反応において使用されるエピハロヒドリンの量は式(1)で表される化合物の水酸基 1 当量に対し通常 1~20 モル、好ましくは 2~10 モルである。

アルカリ金属水酸化物の使用量は式(1)で表される化合物の水酸基 1 当量に対し 0.8~1.5 モル、好ましくは 0.9~1.1 モルである。

更に、反応を円滑に進行させるためにメタノール、エタノールなどのアルコール類の他、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが好ましい。

【0026】

アルコール類を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの量に対し 2~20 重量%、より好ましくは 4~15 重量% である。

また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの量に対し 5~100 重量%、より好ま

(1) which is acquired with for example description above or adding it can acquire epoxy resin of the this invention 1 - 10 hours by reacting with temperature of 20 - 120 deg C.

[0023]

alkali metal hydroxide may use aqueous solution at time of reacting which obtains the epoxy resin of this invention , in that case as aqueous solution of said alkali metal hydroxide is added inside reaction system in continuous , distilling water and epihalohydrin in continuous under vacuum or under ambient pressure , furthermore separating it does and removes water and epihalohydrin is good even with method which is reset to continuous into reaction system .

[0024]

In addition, adding tetramethyl ammonium chloride , tetramethyl ammonium bromide , trimethyl benzyl ammonium chloride or other quaternary ammonium salt in dissolved mixture of compound and epihalohydrin which are displayed with Formula (1) 1 - 5 hours reacting with 50 -150 deg C and as catalyst and 1 - 10 hours reacting to halohydrin etherified product of compound which is displayed with Formula (1) which is acquired with temperature of 20 - 120 deg C including solid or aqueous solution of the alkali metal hydroxide , dehydrohalogenation it is good even with method (ring closing).

In case of this quantity of quaternary ammonium salt which is used, with usually 1 - 10 g, is preferably 2~8g vis-a-vis hydroxy group 1 in compound which is displayed with Formula (1).

[0025]

Usually quantity of epihalohydrin which is used at time of thesereacting is usually 1 - 20 mole , preferably 2~10mole vis-a-vis hydroxy group 1 equivalent of compound which is displayed with Formula (1).

amount used of alkali metal hydroxide is 0.8 - 1.5 mole , preferably 0.9~1.1mole vis-a-vis hydroxy group 1 equivalent of the compound which is displayed with Formula (1).

Furthermore, adding other than and dimethyl sulfone , dimethyl sulfoxide or other aprotic polar solvent etc methanol , ethanol or other alcohols in order to advance reaction smoothly, it is desirable to react.

[0026]

When alcohols is used, amount used is 2 - 20 weight %, more preferably 4~15weight % vis-a-vis the quantity of epihalohydrin .

In addition when aprotic polar solvent is used, they are 5 - 100 weight %, more preferably 10~90weight %

しくは 10~90 重量%である。

[0027]

これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下、110~250 deg C、圧力 10mmHg 以下でエピハロヒドリンや溶媒などを除去する。

また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、得られたエポキシ樹脂をトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて更に反応を行い閉環を確実なものにすることもできる。

この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用した式(1)で表される化合物の水酸基 1 当量に対して好ましくは 0.01~0.3 モル、特に好ましくは 0.05~0.2 モルである。

反応温度は 50~120 deg C、反応時間は通常 0.5~2 時間である。

[0028]

反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより本発明のエポキシ樹脂が得られる。

[0029]

以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について説明する。

前記(3)、(5)、(6)、(7)記載のエポキシ樹脂組成物において本発明のノボラック型樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、この場合本発明のノボラック型樹脂を単独でまたは他の硬化剤と併用することが出来る。

併用する場合、本発明のノボラック型樹脂の全硬化剤中に占める割合は 30 重量%以上が好ましく、特に 40 重量%以上が好ましい。

[0030]

本発明のノボラック型樹脂と併用される他の硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが挙げられる。

用いられる硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアソジアミド、リノレン酸の 2 量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド

vis-a-vis quantity of epihalohydrin .

[0027]

reaction product of these epoxidation reaction after, or water wash none water wash under the heating and reduced pressure , epihalohydrin and solvent etc are removed with 110 - 250 deg C, pressure 10mmHg or less .

In addition furthermore in order to make epoxy resin where hydrolyzability halogen is little, it melts epoxy resin which is acquired in toluene , methyl isobutyl ketone or other solvent , furthermore it reacts including aqueous solution of sodium hydroxide , potassium hydroxide or other alkali metal hydroxide and it does also that the ring closing is designated as assured ones.

In case of this amount used of alkali metal hydroxide is preferably 0.01~0.3mole , particularly preferably 0.05~0.2mole vis-a-vis the hydroxy group 1 equivalent of compound which is displayed with Formula (1) which is used for epoxidization .

As for reaction temperature as for 50 - 120 deg C, reaction time they are usually 0.5 - 2 hours .

[0028]

After reaction termination , it filters salt which is formed, it removes with water wash etc, epoxy resin of this invention is acquired furthermore, by removing toluene , methyl isobutyl ketone or other solvent under heating and reduced pressure .

[0029]

You explain below, concerning epoxy resin composition of this invention .

Description above (3), (5), (6), in epoxy resin composition which is stated in (7) novolak resin of this invention operates as curing agent of epoxy resin , in case of this or to jointly use with other curing agent it is possible the novolak resin of this invention with alone .

When it jointly uses, ratio which is occupied in total hardener of the novolak resin of this invention 30 weight % or more is desirable, especially 40 weight % or more are desirable.

[0030]

You can list for example amine type compound , acid anhydride-based compound , amide type compound , phenol type compound etc as other curing agent which novolak resin of this invention is jointly used.

From dimer and ethylenediamine of diamino diphenylmethane , diethylenetriamine , triethylene tetramine , diamino diphenylsulfone , isophorone diamine , dicyanodiamide , linolinic acid you can list polyamide resin , phthalic anhydride , trimellitic acid anhydride , pyromellitic

樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、及びこれらの変性物、イミダゾール、BF₃-アミニ錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0031】

前記(4)、(5)、(6)、(7)記載のエポキシ樹脂組成物において本発明のエポキシ樹脂は単独でまたは他のエポキシ樹脂と併用して使用することが出来る。

併用する場合、本発明のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

【0032】

本発明のエポキシ樹脂と併用される他のエポキシ樹脂としてはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0033】

前記(3)、(6)、(7)のエポキシ樹脂組成物において、硬化剤として本発明のノボラック型樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂としては前記の他のエポキシ樹脂や本発明のエポキシ樹脂を用いることが出来る。

【0034】

また前記(4)、(6)、(7)のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂として本発明のエポキシ樹脂を用いる場合、硬化剤としては前記の他の硬化剤や本発明のノボラック型樹脂を用いることが出来る。

【0035】

本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7~1.2当量が好ましい。

エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

acid anhydride, maleic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, methyl tetrahydrophthalic anhydride, methyl Nadic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, methyl hexahydrophthalic anhydride, phenol novolak, and these modified substance, imidazole, BF₃-amine complex, guanidine derivative etc which are synthesized, as embodiment of curing agent which it can use, but it is not something which is limited in these.

It is possible to use these with alone, 2 kinds or more to jointly use is possible.

[0031]

Or jointly using with other epoxy resin with alone, can epoxy resin of this invention use description above (4), (5), (6), in epoxy resin composition which is stated in (7).

When it jointly uses, ratio which is occupied in total epoxy resin of the epoxy resin of this invention 30 weight % or more is desirable, especially 40 weight % or more are desirable.

[0032]

You can list novolac type epoxy resin, bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, biphenyl type epoxy resin etc, epoxy resin of this invention as other epoxy resin which can be jointly used, but it is possible to use these with the alone, 2 kinds or more to jointly use is possible.

[0033]

When novolac resin of this invention is used description above (3), (6), in the epoxy resin composition of (7), as curing agent, aforementioned other epoxy resin and it is possible as epoxy resin to use epoxy resin of this invention.

[0034]

In addition when epoxy resin of this invention is used description above (4), (6), in epoxy resin composition of (7), as epoxy resin, aforementioned other curing agent and it is possible as curing agent to use novolac resin of this invention.

[0035]

In epoxy resin composition of this invention as for amount used of curing agent, 0.7 - 1.2 equivalent are desirable vis-a-vis epoxy group 1 equivalent of epoxy resin.

Vis-a-vis epoxy group 1 equivalent, when it is not full in 0.7 equivalent, or when it exceeds 1.2 equivalent, in each case hardening becomes imperfect and there is a possibility satisfactory curing property not being acquired.

【0036】

また上記硬化剤を用いる際に硬化促進剤を併用しても差し支えない。

用いられる硬化促進剤の具体例としては例えば2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズなどの金属化合物などが挙げられる。

硬化促進剤はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~5.0重量部が必要に応じ用いられる。

【0037】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要により無機充填材を含有する。

用いられる無機充填材の具体例としては、シリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。

無機充填材は、本発明のエポキシ樹脂組成物中において0~90重量%を占める量が用いられる。

さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には、シリカ、アルミナ、タルク等の離型剤、顔料等種々の配合剤を添加することができる。

【0038】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。

本発明のエポキシ樹脂、硬化剤更に必要により硬化促進剤の配合された本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とすることができます。

例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤、必要により硬化促進剤及び充填材等の配合材とを必要に応じて押出機、ニーダー、ローラー等を用いて均一になるまで充分に混合して本発明のエポキシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスクアード成形機などを用いて成形し、さらに80~200degCで2~10時間に加熱することにより本発明の硬化物を得ることができる。

【0039】

[0036]

In addition jointly using curing promoter to occasion where the above-mentioned curing agent is used, it does not become inconvenient.

for example 2-methyl imidazole , 2- ethyl -4- methyl imidazole or other imidazoles , 2- (dimethylamino methyl) phenol , 1, 8-diaza -bicyclo (5, 4 and 0) undecene -7 or other tertiary amine and triphenyl phosphine or other phosphines , tin octanoate or other metal compound etc are listed as embodiment of curing promoter which it can use.

curing promoter is used 0.1 - 5.0 parts by weight according to need vis-a-vis the epoxy resin 100parts by weight .

[0037]

epoxy resin composition of this invention contains inorganic filler in accordance with necessary.

You can list silica , alumina , talc etc as embodiment of inorganic filler which it can use.

As for inorganic filler , it can use quantity which occupies 0 - 90 weight % in in epoxy resin composition of this invention .

Furthermore, various additive such as silane coupling agent , stearic acid , palmitic acid , zinc stearate , calcium stearate or other mold release , pigment can be added in epoxy resin composition of the this invention .

[0038]

epoxy resin composition of this invention is acquired by mixing each component to uniform .

It can designate epoxy resin composition of this invention where curing promoter is combined epoxy resin , curing agent of this invention furthermore by necessary as cured product easilywith method which is similar to method which is informed until recently.

Until it becomes uniform , epoxy resin and in accordance with curing agent , of for example this invention making use of curing promoter and filler or other additive according to need extruder , kneader , roll etc necessary mixing to satisfactory , you obtain epoxy resin composition of this invention , you form epoxy resin composition after melting making use of casting or transfer molding machine etc, Furthermore 80 - cured product of this invention can be acquired by heating to 2 - 10 hours with 200 deg C.

[0039]

また本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミニウム繊維、紙などの基材に含浸させて熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して硬化物を得ることもできる。

この際の溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10~70重量%、好みには15~65重量%を占める量を用いる。

【0040】

こうして得られる本発明の硬化物は耐熱性、耐水性及び機械強度に優れているため、耐熱性、耐水性、高機械強度の要求される広範な分野で用いることができる。

具体的には封止材料、積層板、絶縁材料などのあらゆる電気・電子材料として有用である。

また、成型材料、接着剤、複合材料、塗料などの分野にも用いることができる。

【0041】

【実施例】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。

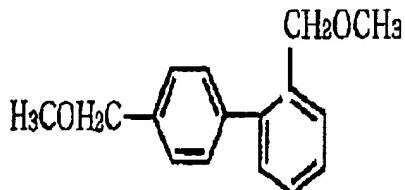
【0042】

実施例 1

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、下記式(4)

【0043】

【化 6】



In addition melting epoxy resin composition of this invention in toluene, xylene, acetone, methylethyl ketone, methyl isobutyl ketone or other solvent, impregnating in glass fiber, carbon fiber, polyester fiber, polyamide fiber, alumina fiber, paper or other group material, thermal drying doing, hot pressing doing prepreg which it acquires, it can also obtain cured product.

this case solvent uses quantity which usually occupies 10~70 weight %, preferably 15~65 weight % epoxy resin composition of this invention and in blend of said solvent.

【0040】

In this way, because as for cured product of this invention which is acquired is superior in heat resistance, water resistance and mechanical strength, you can use with broad field where heat resistance, water resistance, high mechanical strength is required.

Concretely it is useful as sealing material, laminated board, insulating material or other all electricity *electronic material.

In addition, you can use for also molding material, adhesive, composite material, paint or other field.

【0041】

【Working Example(s)】

Next this invention furthermore is explained concretely with Working Example, but if as for section there is not especially notice in below, it is a parts by weight.

【0042】

Working Example 1

In flask which installs thermometer, dropping funnel, cooling tube, fractional distillation tube, stirrer, below-mentioned Formula (4)

【0043】

【Chemical Formula 6】

(4)

【0044】

So compound 121 section and phenol 113 section which are displayed were inserted, under room temperature, nitrogen was agitated recording.

p-トルエンスルホン酸(1水和物)0.5部を発熱に注意しながら液温が50degCを超えないようにゆっくり添加した。

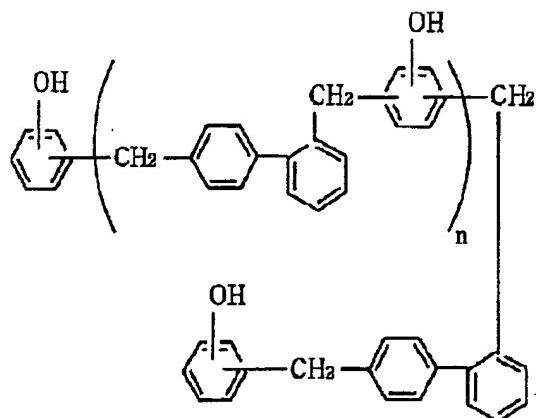
その後油浴中で 120 deg C まで加熱し、分留管を用いて生成するメタノールを抜き出した後、更に 5 時間反応させた。

反応終了後、更にメチルイソブチルケトン 500ml を加え、分液ロートに移し水洗した。

洗浄水が中性を示すまで水洗後有機層から溶媒を加熱減圧下に除去し、下記式(5)

【0045】

【化 7】



[0046]

で表される本発明のノボラック型樹脂(A)164部を得た。

得られたノボラック型樹脂の軟化点は 82.0 deg C、水酸基当量は 221g(eq) であった。

【0047】

実施例 2

温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスバージを施しながら実施例 1 で得られたノボラック型樹脂(A)155 部、エピクロルヒドリン 389 部、ジメチルスルホキシド 97 部を仕込み溶解させた。

更に 45 deg C に加熱しフレーク状水酸化ナトリウム(純分 99%)28.3 部を 90 分かけて分割添加し、その後更に 45 deg C で 2 時間、70 deg C で 1 時間反応させた。

反応終了後、130 deg C で加熱減圧下ジメチル
スルホキシド及びエピクロルヒドリンを留去し、

While p-toluenesulfonic acid (monohydrate) 0.5 part paying attention to heat emission, in order for liquid temperature not to exceed 50 deg C, it added slowly.

After that it heated to 120 deg C in oil bath , after extracting the methanol which is formed making use of fractional distillation tube , furthermore 5 hours itreated.

After reaction termination , furthermore including methyl isobutyl ketone 500ml , it moved to the separatory funnel and water wash did.

Until wash water shows neutral, from organic layer after water wash to remove solvent under heating and reduced pressure, below-mentioned Formula (5)

[0045]

[Chemical Formula 7]

(5)

[0046]

So novolak resin of this invention which is displayed (A) 164 sections were acquired.

As for softening point of novolak resin which it acquires as for 82.0 deg C, hydroxy group equivalent they were 221 g/eq.

[0047]

Working Example 2

While administering nitrogen gas purge to flask which installs thermometer , cooling tube , stirrer novolak resin which it acquires with Working Example 1 (A) you inserted 155sections, epichlorohydrin 389 section and dimethyl sulfoxide 97 section and melted.

Furthermore it heated to 45 deg C and flake sodium hydroxide (pure component 99%) 90 minutes applied 28.3 part and fractional addition did, after that furthermore with 45 deg C 1 hour reacted with 2 hours , 70 deg C.

After reaction termination, it removed dimethyl sulfoxide and epichlorohydrin under heating and reduced pressure with 130

残留物に388部のメチルイソブチルケトンを加え溶解した。

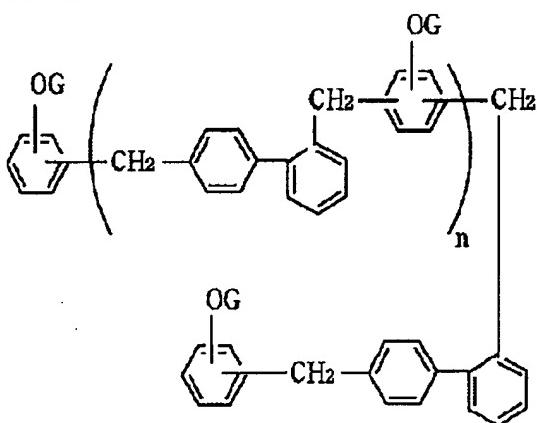
【0048】

更にこのメチルイソブチルケトンの溶液を 70 deg C に加熱し 30 重量% の水酸化ナトリウム水溶液 7 部を添加し 1 時間反応させた後、洗浄液の pH が中性となるまで水洗を繰り返した。

更に水層は分離除去し、ロータリエバポレーターを使用して油層から加熱減圧下メチルイソブチルケトンを留去し、下記式(6)

【0049】

【化 8】



< 6 >

【0050】

(式中、G はグリシジル基を表す。)で表される本発明のエポキシ樹脂(B)186 部を得た。

得られたエポキシ樹脂の軟化点は 72.5 deg C、エポキシ当量は 289 g/eq であった。

【0051】

実施例 3

フェノールの代わりに α -ナフトール 216 部を用いた以外は実施例 1 と同様に反応を行い下記式(7)

【0052】

【化 9】

deg C, it melted in residue including methyl isobutyl ketone of 388sections.

【0048】

Furthermore until solution of this methyl isobutyl ketone is heated to 70 deg C and the sodium hydroxide water solution 7 part of 30 weight % is added and 1 hour reaction later, pH of wash liquid becomes neutral , water wash was repeated.

Furthermore separation and removal to do water layer , use rotary evaporator and to remove the methyl isobutyl ketone under heating and reduced pressure from oil layer , below-mentioned Formula (6)

【0049】

[Chemical Formula 8]

【0050】

epoxy resin of this invention which is displayed with (In Formula, G displays glycidyl group .) (B) 186 sections were acquired.

As for softening point of epoxy resin which it acquires as for 72.5 deg C, epoxy equivalent they were 289 g/eq .

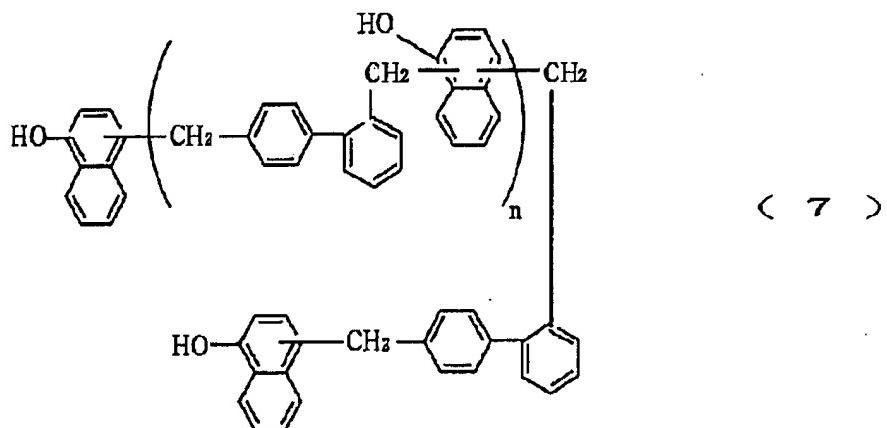
【0051】

Working Example 3

The;al -naphthol 216 other than using section, it reacts in same wayas Working Example 1 in place of phenol , below-mentioned Formula (7)

【0052】

[Chemical Formula 9]



【0053】

で表される本発明のノボラック型樹脂(C)168 部を得た。

得られたノボラック型樹脂の水酸基当量は 236g/eq、軟化点は 91.6 deg C であった。

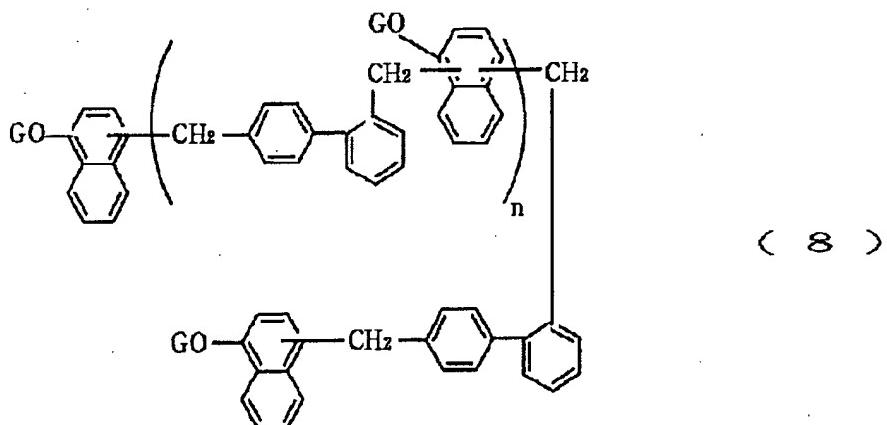
【0054】

実施例 4

実施例 3 で得られたノボラック型樹脂(C)165 部を用いた以外は実施例 2 と同様にエポキシ化反応を行い下記式(8)

【0055】

【化 10】



【0056】

(式中、G はグリシジル基を表す。)で表される本発明のエポキシ樹脂(D)196 部を得た。

得られたエポキシ樹脂の軟化点は 85.3 deg C、

[0053]

So novolak resin of this invention which is displayed (C) 168 sections wereacquired.

As for hydroxy group equivalent of novolak resin which it acquires as for 236 g/eq , softening point theywere 91.6 deg C.

[0054]

Working Example 4

novolak resin which is acquired with Working Example 3 (C) other than using 165sections, epoxidation reaction is done in same way as Working Example 2 , thebelow-mentioned Formula (8)

[0055]

[Chemical Formula 10]

[0056]

epoxy resin of this invention which is displayed with (In Formula, G displays glycidyl group .) (D) 196 sectionswere acquired.

As for softening point of epoxy resin which it acquires as for

エポキシ当量は 308g/eq であった。

【0057】

実施例 5、6

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 EOCN1020(エポキシ当量 200g/eq、日本化薬製)に対し上記で得られたノボラック型樹脂(A)、(C)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)を用い、表 1 の配合物の組成の欄に示す組成で配合して、70 deg C で 15 分ロールで混練し、150 deg C、成形圧力 50kg/cm² で 180 秒間トランスクーラー成形し、その後 160 deg C で 2 時間、更に 180 deg C で 8 時間硬化せしめて試験片を作成し、吸水率、アイソット衝撃試験値を測定した。

結果を表 1 に示す。

尚、吸水率及びアイソット衝撃試験値の測定条件は次の通りである。

また、表中、配合物の組成の欄の数値は重量部を示す。

【0058】

吸水率 試験片(硬化物): 直径50mm 厚さ3mm 円盤 100°Cの水中で24時間煮沸した後の重量増加率(%)

After 24 hours boiling at underwater of moisture absorption test piece (cured product): diameter 50mm thickness 3mm disc 100*, weight increase (%)

アイソット衝撃試験値(KJ/m ²)						
Izod impact test value (KJ/m ²)						
JIS K-6911に準拠し測定 To conform to JIS K-6911, measurement						

【0059】

【表 1】

表 1

実施例 5 実施例 6

配合物の組成

EOCN1020 100 100

ノボラック型樹脂(A) 111

ノボラック型樹脂(C) 118

TPP 1 1

85.3 deg C, epoxy equivalent they were 308 g/eq.

[0057]

Working Example 5, 6

Combining with composition which is shown in column of combination of Table 1 making use of triphenyl phosphine (TPP) novolak resin which is acquired at description above vis-a-vis ortho cresol novolac type epoxy resin EOCN1020 (epoxy equivalent 200g/eq, Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make) (A), (C), as the curing promoter, with 70 deg C kneading with 15 min roll, 180 second transfer molding it does with 150 deg C, molding pressure 50kg/cm², after that with 160 deg C 2 hours, furthermore 8-hour hardens with 180 deg C and draws up test piece, moisture absorption, Izod impact test value was measured.

Result is shown in Table 1.

Furthermore measurement condition of moisture absorption and Izod impact test value is as follows.

In addition, numerical value of column of composition of in the table, combination shows parts by weight.

[0058]

[0059]

[Table 1]

Table 1

Working Example 5 Working Example 6

composition of combination

EOCN1020 100 100

novolak resin (A) 111

novolak resin (C) 118

TPP 1 1

硬化物の物性		
property of cured product		
吸水率	0.90	0.75
Water absorption moisture absorption	0.90	0.75
アイソット衝撃試験値	24.9	22.1
[aizotto] opposition jp7 impact test	24.9	22.1

【0060】

実施例 7~9

得られたエポキシ樹脂(B)、(D)に対し硬化剤としてフェノールノボラック(軟化点 83 deg C、水酸基当量 106g/eq)、及びノボラック型樹脂(A)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン TPP)を用い、表 2 の配合物の組成の欄に示す組成で配合して、70 deg C で 15 分ロールで混練し、150 deg C、成形圧力 50kg/cm² で 180 秒間トランスクアード成形し、その後 160 deg C で 2 時間、更に 180 deg C で 8 時間硬化せしめて試験片を作成し、吸水率、アイソット衝撃試験値を測定した。

結果を表 2 に示す。

なお、吸水率及びアイソット衝撃試験値の測定条件は前記と同様である。

また、表中、配合物の組成の欄の数値は重量部を示す。

【0061】

【表 2】

【0060】

Working Example 7~9

epoxy resin which it acquires (B), vis-a-vis (D) as curing agent combining with composition which is shown in column of composition of combination of Table 2 making use of triphenyl phosphine (TPP) phenol novolak (softening point 83 deg C, hydroxy group equivalent 106g/eq), and novolak resin (A), as curing promoter, with 70 deg C kneading with 15 min roll, 180 second transfer molding it does with 150 deg C, molding pressure 50kg/cm², After that with 160 deg C 2 hours, furthermore 8-hour hardening with 180 deg C, it drew up test piece, measured moisture absorption, Izod impact test value.

Result is shown in Table 2.

Furthermore, measurement condition of moisture absorption and Izod impact test value is similar to description above.

In addition, numerical value of column of composition of in the table, combination shows parts by weight.

【0061】

【Table 2】

	表2 Chart Table 2		
実施例7 実施例8 実施例9			
Working Example 7 Working Example 8 Working Example 9			
配合物の組成 composition of combination			
エポキシ樹脂(B) Epoxy resin (B)	100		100

[epokishi] resin resin)	100		100
エポキシ樹脂(D)		100	
[epokishi] resin resin)		100	
フェノールノボラック	37	34	
[fenoorunoborakku]	37	34	
ノボラック型樹脂(A)			76
[noborakku] type resin resin)			76
TPP	1	1	1
TPP	1	1	1
硬化物の物性			
property of cured product			
吸水率	0.82	0.67	0.60
Water absorption moisture absorption	0.82	0.67	0.60
アイソット衝撃試験値	28.2	26.3	30.2
[aizotto] opposition jp7 impact test	28.2	26.3	30.2

【0062】

表 1~2 より本発明のノボラック型樹脂及びエポキシ樹脂の硬化物は、低い吸水率及び、高い機械強度を示すことが明らかである。

【0062】

moisture absorption where cured product of novolak resin and epoxy resin of this invention is lower than the Table 1~2 and, it is clear to show high mechanical strength .

【0063】

【発明の効果】

本発明のノボラック型樹脂及びエポキシ樹脂は耐水性及び機械強度に優れた硬化物を与えることができ、成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジストなど広範囲の用途にきわめて有用である。

【0063】

[Effects of the Invention]

As for novolak resin and epoxy resin of this invention it is possible to give cured product which is superior in water resistance and mechanical strength quite it is useful in application of broad range such as molding material , casting material charge and laminated material , paint , adhesive , resist .